

⑨ 日本国特許庁 (JP)
 ⑩ 公開特許公報 (A)

⑪ 特許出願公開
 昭59—48449

⑫ Int. Cl.³
 C 07 C 103/375
 103/82
 127/15
 141/04
 143/06
 143/74
 153/057
 157/05
 C 07 F 9/09
 C 11 D 1/10
 1/12

識別記号
 行内整理番号
 7375—4H
 7375—4H
 6556—4H
 6667—4H
 6667—4H
 6667—4H
 7144—4H
 7144—4H
 7311—4H
 6660—4H
 6660—4H ※

⑬ 公開 昭和59年(1984)3月19日
 発明の数 5
 審査請求 未請求

(全 22 頁)

⑭ 直鎖状含フッ素アニオン化合物およびその製
 造方法

浦和市上木崎2-7-34
 ⑮ 出願人 大日本インキ化学工業株式会社
 東京都板橋区坂下3丁目35番58
 号

⑯ 特願 昭57-158087

最終頁に続く

⑰ 出願 昭57(1982)9月13日

⑲ 発明者 橋本豊

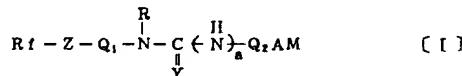
明細書

1. 発明の名称

直鎖状含フッ素アニオン化合物およびその製造方法

2. 特許請求の範囲

1 一般式 [I]



式中、 R_f は炭素数1～20のポリフロロアルキル基、
 ポリフロロアルケニル基、ポリフロロシクロヘキシル基、
 ポリフロロシクロヘキシルアルキル基、ポリフロロシクロ
 ヘキシルアルケニル基であり、
 Z は2価の連結基であり、
 Q_1 は $\left(CH_2 \right)_\ell$ (但し、 ℓ は1～6の整数である。)、
 $\left(CH_2 \right)_m O \left(CH_2 \right)_n$ (但し、 m 、 n は2～6の整数である。)

$-CH_2 CH(CH_3) -$ 、もしくは $\left(CH_2 \right)_p O \left(CH_2 \right)_q O \left(CH_2 \right)_r$
 (但し、 p 、 q は2あるいは3である。) であり、

R は水素原子、炭素数1～6のアルキル基またはヒドロキ
 シアルキル基であり、

a は0または1であり、

Y は酸素原子またはイオウ原子 (但し、 a が0のとき、 Y
 は硫素原子に限られる。) であり、

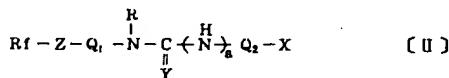
Q_2 は $\left(CH_2 \right)_s C \left(CH_2 \right)_v$ (但し、 s 、 t 、 u 、 v は0～6
 の整数である。) または $-CH_2 CH(CH_3) -$ であり、

A は陰イオン性原子団で、 $-COO^\ominus$ 、 $-SO_3^\ominus$ 、 $-OSO_3^\ominus$ 、
 または $-OP(OH)O^\ominus$ であり、

M は水素原子、または有機もしくは無機のカチオンである。
 で表わされる直鎖状含フッ素アニオン化合物。

2. Zが $-Z_1-N-$ 〔但し、 Z_1 は $-SO_2-$ 、 $-CO-$ 、 $\leftarrow CH_2CH_2\right)_1SO_2-$ 、 $\leftarrow CH_2CH_2\right)_1CO-$ 、〔但し、1は1～10の整数である。〕、 $-O-\text{C}_6H_4-SO_2-$ または $-O-\text{C}_6H_4-CO-$ であり、 R_1 は水素原子、炭素数1～12のアルキル基。 $\leftarrow CH_2\right)_bO R_2$ 、または $\leftarrow CH_2CH_2O\right)_dR_2$ 〔但し、bは1～4の整数であり、dは1～20の整数であり、 R_2 は水素原子または炭素数1～6のアルキル基である。〕である。〕である特許請求の範囲第1項記載の化合物。

3. 一般式〔II〕

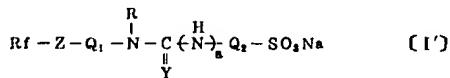


式中、 Rf は炭素数1～20のポリフロロアルキル基、
ポリフロロアルケニル基、ポリフロシクロヘキシル基、

Xは塩素原子、臭素原子、またはヨウ素原子である。

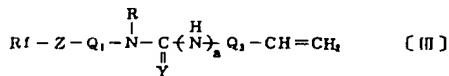
で表わされる含フッ素化合物を、亜硫酸アルカリ金属塩と

反応させることを特徴とする一般式〔I'〕



〔式中、 Rf 、Z、 Q_1 、R、Y、 Q_2 、 α は前記と同意義である。〕で表わされる直鎖状含フッ素アニオン化合物の製造方法。

4. 一般式〔III〕



式中、 Rf は炭素数1～20のポリフロロアルキル基、
ポリフロロアルケニル基、ポリフロシクロヘキシル基、
ポリフロシクロヘキシルアルキル基、ポリフロシクロ
ヘキシルアルケニル基であり、

ポリフロシクロヘキシルアルキル基、ポリフロシクロ
ヘキシルアルケニル基であり、

Zは2価の連結基であり、
 Q_1 は $\leftarrow CH_2\right)_e$ 〔但し、eは1～6の整数である。〕、
 $\leftarrow CH_2\right)_mO\leftarrow CH_2\right)_n$ 〔但し、m、nは2～6の整数である。〕、
 $-CH_2\left|CH_2\right.-$ 、もしくは $\leftarrow CH_2\right)_pO\leftarrow CH_2\right)_qO\leftarrow CH_2\right)_rOH$
〔但し、p、qは2あるいは3である。〕であり、

Rは水素原子、炭素数1～6のアルキル基またはヒドロキ
シアルキル基であり、

α は0または1であり、
Yは酸素原子またはイオウ原子〔但し、 α が0のときYは
酸素原子に限られる。〕であり、

$\left(\begin{array}{c} CH_2 \\ | \\ H \end{array}\right)_t$
 Q_2 は $\left(\begin{array}{c} CH_2 \\ | \\ C \end{array}\right)\left(\begin{array}{c} CH_2 \\ | \\ H \end{array}\right)_v$ 〔但し、s、t、u、vは0～6
 $\left(\begin{array}{c} CH_2 \\ | \\ H \end{array}\right)_w$ 〕
の整数である。〕または $-CH_2\left|CH_2\right.-$ であり、

Zは2価の連結基であり、
 Q_1 は $\leftarrow CH_2\right)_e$ 〔但し、eは1～6の整数である。〕、
 $\leftarrow CH_2\right)_mO\leftarrow CH_2\right)_n$ 〔但し、m、nは2～6の整数である。〕、
 $-CH_2\left|CH_2\right.-$ 、もしくは $\leftarrow CH_2\right)_pO\leftarrow CH_2\right)_qO\leftarrow CH_2\right)_rOH$
〔但し、p、qは2あるいは3である。〕であり、

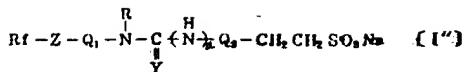
Rは水素原子、炭素数1～6のアルキル基またはヒドロキ
シアルキル基であり、

α は0または1であり、

Yは酸素原子またはイオウ原子〔但し、 α が0のとき、Y
は酸素原子に限られる。〕であり、

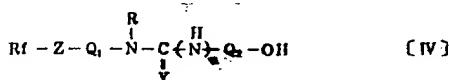
Q_2 は $\left(\begin{array}{c} CH_2 \\ | \\ C \end{array}\right)_j$ 〔但し、jは1～10の整数である。〕で
ある。

で表わされる含フッ素化合物を、亜硫酸水素ナトリウムも
しくは亜硫酸水素カリウムと反応させることを特徴とする
一般式〔I'']



[但し、 Rf 、 Z 、 Q_1 、 R 、 Y 、 Q_2 、 M は前記と同様のである。]で表わされる直鎖状含フッ素アニオン化合物の製造方法。

5. 一般式 [IV]



式中、 Rf は炭素数 1 ~ 20 のポリフロロアルキル基、ポリフロロアルケニル基、ポリフロシクロヘキシル基、ポリフロロシクロヘキシルアルキル基、ポリフロシクロヘキシルアルケニル基であり、

Z は 2 価の連結基であり、

Q_1 は $\leftarrow CH_2 \overset{\beta}{\rightarrow}_t$ (但し、 t は 1 ~ 6 の整数である。)、 $\leftarrow CH_2 \overset{\beta}{\rightarrow}_m O \leftarrow CH_2 \overset{\beta}{\rightarrow}_n$ (但し、 m 、 n は 2 ~ 6 の整数である。)、
 $-CH_2 CH CH_2 -$ 、もしくは $\leftarrow CH_2 \overset{\beta}{\rightarrow}_p O \leftarrow CH_2 \overset{\beta}{\rightarrow}_q O \leftarrow CH_2 \overset{\beta}{\rightarrow}_q$

(但し、 p 、 q は 2 あるいは 3 である。) であり、

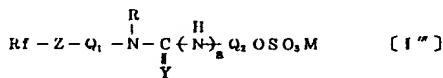
R は水素原子、炭素数 1 ~ 6 のアルキル基またはヒドロキシアルキル基であり、

α は 0 または 1 であり、

Y は酸素原子またはイオウ原子 (但し、 α が 0 のとき、 Y は酸素原子に限られる。) であり、

$(CH_2 \overset{\beta}{\rightarrow}_t H)$
 Q_2 は $\leftarrow CH_2 \overset{\beta}{\rightarrow}_s C \leftarrow CH_2 \overset{\beta}{\rightarrow}_v$ (但し、 s 、 t 、 u 、 v は 0 ~ 6 の整数である。) または $-CH_2 CH CH_2 -$ である。

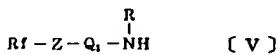
で表わされる含フッ素化合物を、サルフェート化剤としてクロルスルホン酸、過塩酸、堿性過酸又は SO_3 のいずれか一液と反応させることを特徴とする一般式 [I'']



[式中、 Rf 、 Z 、 Q_1 、 R 、 Y 、 Q_2 、 M は前記と同様である]

り、 M は水素原子、または有機もしくは無機のカチオンである。] で表わされる直鎖状含フッ素アニオン化合物の製造方法。

6. 一般式 [V]



式中、 Rf は炭素数 1 ~ 20 のポリフロロアルキル基、ポリフロロアルケニル基、ポリフロシクロヘキシル基、ポリフロシクロヘキシルアルキル基、ポリフロシクロヘキシルアルケニル基であり、

Z は 2 価の連結基であり、

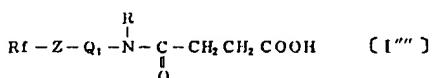
Q_1 は $\leftarrow CH_2 \overset{\beta}{\rightarrow}_t$ (但し、 t は 1 ~ 6 の整数である。)、 $\leftarrow CH_2 \overset{\beta}{\rightarrow}_m O \leftarrow CH_2 \overset{\beta}{\rightarrow}_n$ (但し、 m 、 n は 2 ~ 6 の整数である。)、
 $-CH_2 CH CH_2 -$ 、もしくは $\leftarrow CH_2 \overset{\beta}{\rightarrow}_p O \leftarrow CH_2 \overset{\beta}{\rightarrow}_q O \leftarrow CH_2 \overset{\beta}{\rightarrow}_q$

(但し、 p 、 q は 2 あるいは 3 である。) であり、

R は水素原子、炭素数 1 ~ 6 のアルキル基またはヒドロキシアルキル基である。

で表わされる含フッ素アミン化合物を、堿性触媒の存在下もしくは無触媒下で、無水コハク酸と反応させることを

特徴とする、一般式 [I''']



[式中、 Rf 、 Z 、 Q_1 、 R は前記と同様である。]

で表わされる直鎖状含フッ素アニオン化合物の製造方法。

7. Z が $-Z_1 - N -$ (但し、 Z_1 は $-SO_3^-$ 、 $-CO^-$ 、
 $\leftarrow CH_2 CH_2 \overset{\beta}{\rightarrow}_1 SO_3^-$ 、 $\leftarrow CH_2 CH_2 \overset{\beta}{\rightarrow}_1 CO^-$ (但し、 i は 1 ~ 10 の整数である。)、 $-O-\text{C}_6\text{H}_4-SO_3^-$ 、または
 $-O-\text{C}_6\text{H}_4-CO^-$ であり、 R_1 は水素原子、炭素数 1 ~ 12 のアルキル基、 $\leftarrow CH_2 \overset{\beta}{\rightarrow}_b OR_1$ 、または $\leftarrow CH_2 CH_2 O \overset{\beta}{\rightarrow}_d R_2$
(但し、 b は 1 ~ 4 の整数であり、 d は 1 ~ 20 の整数で

あり、R₁は水素原子または炭素数1～6のアルキル基である。)である。]である特許請求の範囲第3項、第4項、第5項または第6項に記載の方法。

3. 発明の詳細な説明

本発明は、ポリフロロアルキル基を必須含有基とし、これと尿素結合、チオ尿素結合、またはカルボンアミド基のいずれか一つの基を分子中に有することによって特徴づけられる優れた界面活性特性を有する、新規な直鎖状含フッ素アニオン界面活性剤およびその製造方法に関するもの。

これまでに、カルボンアミド基を含有したアニオン性含フッ素界面活性剤は、特開昭54-161602号公報において示され、その場合のカルボンアミド基は、非イオン性親水基の導入の為の連結基であり、本発明における前記的一般式(I)で示される直鎖状含フッ素アニオン化合物とはその点で明確

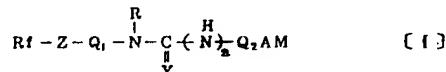
に区別される。

従来、含フッ素アニオン界面活性剤は、發泡性、泡安定性、潤滑性等、種々の界面活性特性が優れていることから、泡沫消火剤、超泡安定剤、潤滑剤、被透剤等々の用途に使用されている。しかしながら、これまでの含フッ素アニオン界面活性剤は、硬水中あるいは酸性水溶液中において不溶化し、充分な界面活性特性を發揮し得ないために、その使用条件は限られている。

本発明者は、これらの観点から継続研究を行つた結果、分子中に尿素結合、チオ尿素結合、そしてカルボニルアミド基のいずれか一つを含有する、一般式(I)で表わされる直鎖状含フッ素アニオン化合物が、海水のように無機塩を多量に含む硬水、および幅広いpH範囲で水に溶解し、かつ優れた界面活性特性を發揮することを見出し、本発明を完成するに至つた。なお硬水中および広いpH範囲にわた

つて安定した水溶液を形成するものとして、両性界面活性剤が注目を集めているが、尿素結合、チオ尿素結合、そしてカルボンアミド基のpKa値は2～1の範囲であり、これらは塩基性を持たない点において、本発明の一般式(I)で示される化合物は、かかる両性界面活性剤とは明確に区別されるものである。

即ち、本発明の新規化合物は一般式(I)



式中、RFは炭素数1～20のポリフロロアルキル基、ポリフロロアルケニル基、ポリフロロシクロヘキシル基、ポリフロロシクロヘキシルアルキル基、ポリフロロシクロヘキシルアルケニル基であり、Zは2価の連結基であり、Q₁は-(CH₂)_l(但し、lは1～6の整数である。)、

-CH₂CH(CH₂)-、もしくは-(CH₂)_pO-(CH₂)_qO-(CH₂)_r(OH)_s(但し、p、qは2あるいは3である。)であり、Rは水素原子、炭素数1～6のアルキル基またはヒドロキシアルキル基であり、

Yは硫素原子またはイオウ原子(但し、Yが0のとき、Yは硫素原子に限られる。)であり、

(CH₂)_tH
Q₂は-(CH₂)_sC(CH₂)_v(但し、s、t、u、vは0～6の整数である。)または-CH₂CH(CH₂)-であり、

AMは陰イオン性原子團で、-COO[⊖]、-SO₃[⊖]、-OSO₃[⊖]または-OPO(OH)₂[⊖]であり、

Mは水素原子、または有機もしくは無機のカチオンである。

で表わされる直鎖状含フッ素アニオン化合物である。

一般式[1]において、R₁は炭素数1～20、好ましくは4～15のポリフロロアルキル基、ポリフロロアルケニル基、ポリフロロシクロヘキシル基、ポリフロロシクロヘキシルアルキル基、ポリフロロシクロヘキシルアルケニル基であるが、その様なものの内好ましい基の例としては、バーフロロアルキル基もしくはバーフロロアルケニル基であり、直鎖状、分歧状、環状（例えばシクロヘキシル基のような基）またはそれらを組合せたもののいずれでも良いが直鎖状のものが好ましい。更に主鎖中に酸素原子の介入したもの、例えば(CF₃)₂CFOCF₂CF₃などでも良い。Zは2価の連結基であるが、好ましくは-Z₁-N-_H⁺（但し、Z₁は2価の連結基で-SO₂-、-CO-、-(CH₂CH₂)₁SO₂-、-(CH₂CH₂)₁CO-（但し、1は1～10の整数である。）、-O--SO₂-、

-O-C(=O)-CH₂CH₂-、-CH₂CH₂-、-CH₂CH₂-、
(CH₂)_bO-、または-(CH₂CH₂SCH₂CH₂CO-等であ
り、R₁は水素原子、炭素数1～12のアルキル基。
(CH₂)_bOR₂または(CH₂CH₂O)_dR₂（但し、bは1～
4の整数であり、dは1～20の整数であり、R₂は水素
原子または炭素数1～6のアルキル基である。）である
または-CH₂CH(OH)CH₂-であるが、-CH₂-N-_Rが好ましい。
aは0または1であり、Yは酸素原子またはイオウ原子
(但し、aが0のとき、Yは酸素原子に限られる。)であ
る。

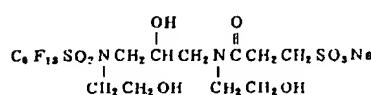
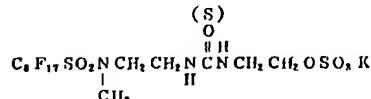
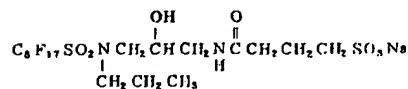
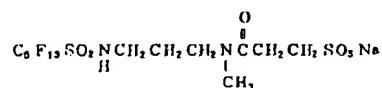
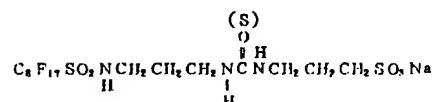
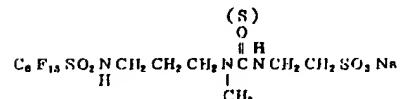
(CH₂)_sH
Q₂:(CH₂)_tC(CH₂)_v（但し、s、t、u、vは0～
(CH₂)_uH
6の整数である。）または-CH₂CH(OH)CH₂-であるが、好ま
しくは-(CH₂)_aCH₂-(CH₂)_v（但し、a、vが0～3の整
数である。）である。

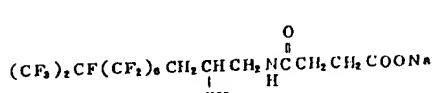
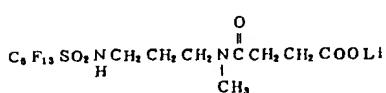
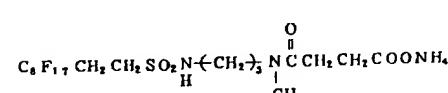
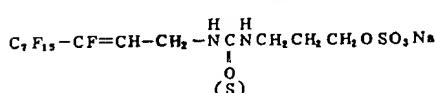
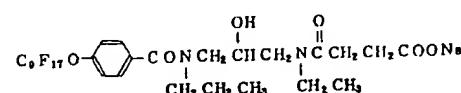
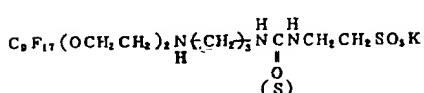
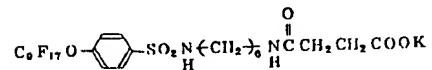
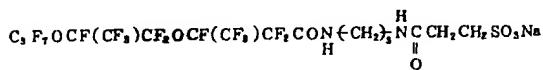
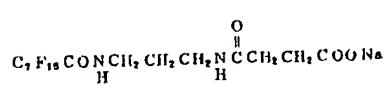
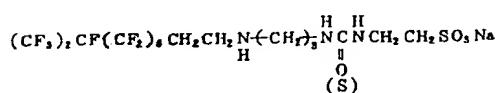
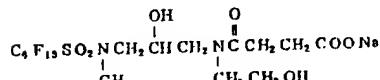
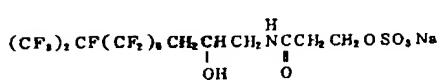
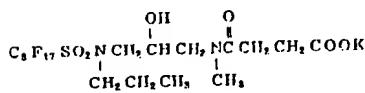
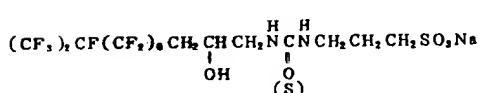
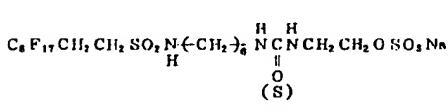
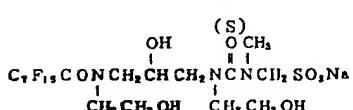
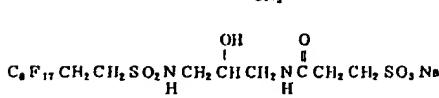
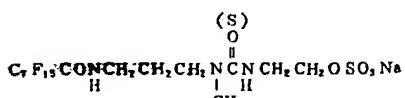
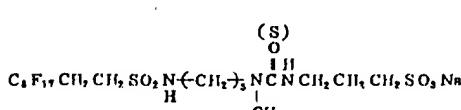
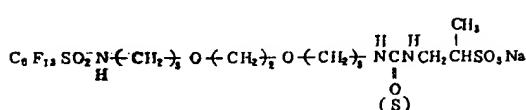
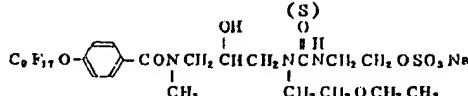
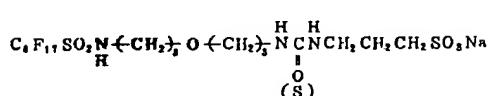
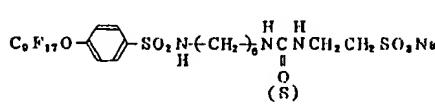
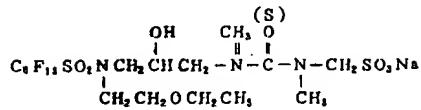
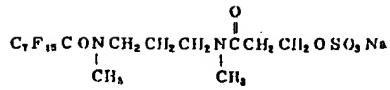
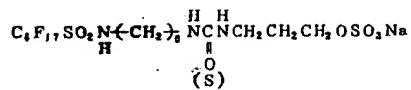
Aは、陰イオン性原子団で-COO[⊖]、-SO₃[⊖]、-OSO₃[⊖]、
またはOP(OH)O[⊖]である。

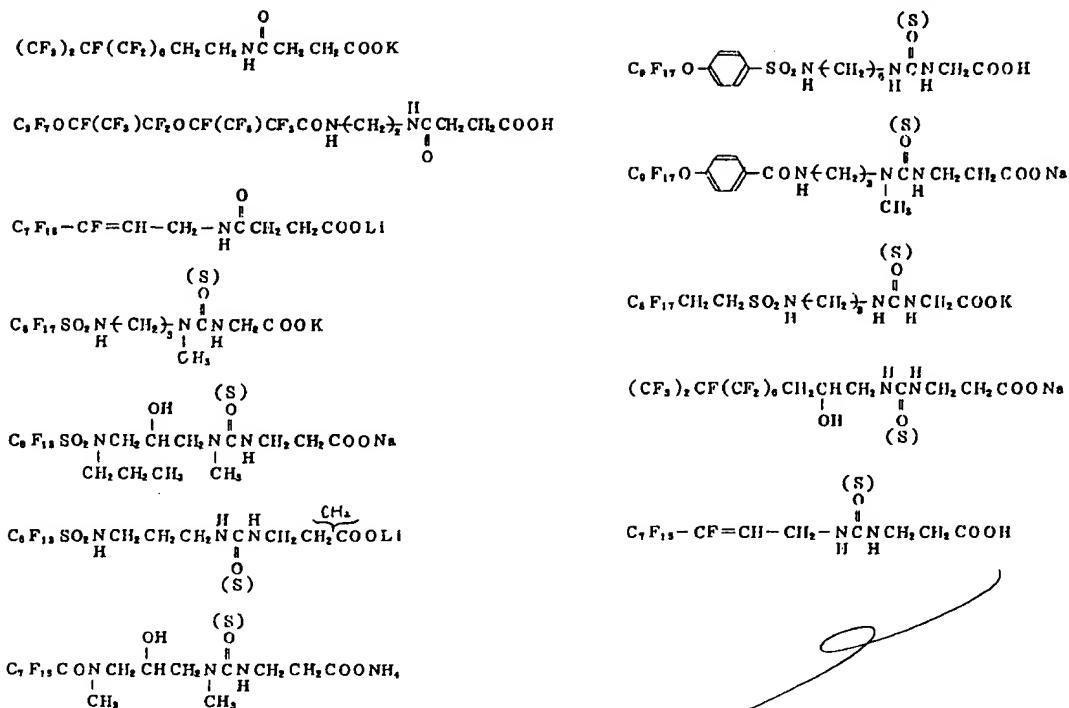
Mは水素原子、または有機もしくは無機のカチオンであり、
Li[⊕]、Na[⊕]、K[⊕]、Ca²⁺、Mg²⁺、[N(H)_ℓ(R')_m][⊕]
(但し、R'は炭素数1～4のアルキル基またはヒドロキシ
エチル基、ℓおよびmは0～4の整数でℓ+m=4を満たす
ものを表わす)が好ましい。

本発明に係る直鎖状含フッ素アニオン界面活性剤の基本
構造は、ポリフロロアルキル基と、尿素結合、チオ尿素結
合、カルボンアミド基のいずれか1つの基を含む基と、ア
ニオン性基の3者が直鎖状に連結していることを特徴とす
るものであり、数ある2価の連結基の中で、上記の連結基
によつて本発明が限定されるものでないことは勿論である。

本発明の直鎖状含フッ素アニオン化合物として次の如き
ものが具体例として挙げられる。

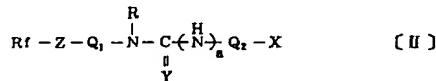






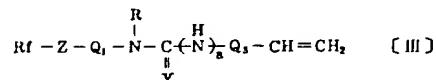
本発明に係る直鎖状含フッ素アニオン化合物は、種々の合成法により製造され、その主たる製造方法としては次に示す方法等が挙げられる。

即ち、第1の製造方法は、一般式〔II〕



[式中、Rf、Z、Q₁、R、Y、a、Q₂は前記と同様であり、Xは塩素原子、臭素原子、またはヨウ素原子である。]で表わされる含フッ素化合物を、亜硫酸アルカリ金属塩例えれば亜硫酸カリウム、亜硫酸ナトリウム等と反応させる製造方法である。

第2の製造方法は、一般式〔III〕



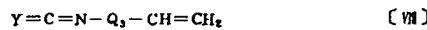
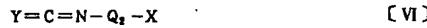
[式中、Rf、Z、Q₁、R、Y、a、Q₂は前記と同様であり、Q₂は $\leftarrow CH_2\right\rangle_j$ （但し、jは1～10の範囲である。）である。]で表わされる含フッ素化合物を、亜硫酸水素ナトリウム、亜硫酸水素カリウムと反応させる製造方法である。

第1、第2の製造方法において、反応溶媒としては、メタノール、エタノール、イソプロピルアルコール、メチルセロソルブ、エチルセロソルブ、ブチルセロソルブ、ブチルカルドール、ジメチルスルホキシド、ジメチルホルムアミド、アセトニトリル等の水に可溶性の有機溶剤と、水との混合系が適当である。反応温度および反応時間としては、0～150℃、3～25時間が適当である。必要であれば、生成物を再結晶し、精製することができる。

更に、製造するのに必要な一般式〔II〕の化合物並びに一般式〔III〕の化合物は、好ましくは一般式〔V〕



[式中、Rf、Z、Q₁、Rは前記と同意義である。]で表わされる含フッ素アミンに、一般式



または



[式中、Q₂、X、Y、Q₃は前記と同意義であり、Xは同一でも異なつてもよい。]で表わされる化合物を塩基触媒下で反応させることにより、収率良く合成することができる。

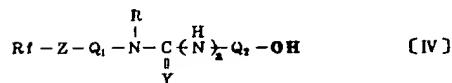
前記一般式[V]の含フッ素アミンと一般式[VI]もしくは[VII]の化合物との反応の場合には、例えばテトラヒドロフランあるいはベンゼンのような非プロトン溶媒中で、好ましくは0～60℃の温度範囲で1～5時間搅拌すればよい。

また、一般式[V]の含フッ素アミンと一般式[IV]もしくは[IX]との反応の場合には、ビリジン、トリエチルアミン等の3級アミンを塩基触媒として、例えばエチルエーテル、イソプロピルエーテル、テトラヒドロフラン等の不活性な非プロトン溶媒中で、通常-86～50℃の温度範囲で1～20時間搅拌することが好ましい。

更に、第3の製造方法としては、前記一般式[V]で表わされる含フッ素アミンを、ビリジン等の塩基触媒の存在下もしくは無触媒下で、無水コハク酸と反応させる製造方法である。

この方法において、反応温度は0～120℃、反応時間は1～20時間が適当である。

第4の方法は、前記一般式[II]で表わされる化合物を加水分解することにより、一般式



[式中、Rf、Z、Q₁、R、Y、 α 、Q₂は前記と同意義である。]で表わされる含フッ素化合物を合成せしめ、次いでこれをクロルスルホン酸、没食子酸、発煙硫酸またはSO₃の如きサルフェート化剤の等モル以上と反応させる製造方法である。

本製造法においては反応を、アセトニトリル、ジオキサン、テトラヒドロフラン、クロロホルムなどの不活性溶媒中で実施することができる。またビリジン、トリエチルアミン、トリブチルアミン等のアミンの共存下もしくはこれらアミンを浴媒として反応を行なうと、高収率で目的物を得ることができる。反応温度は-20～150℃、好ましくは0～100℃であり、反応時間は通常5～20時間を要する。

次の表-1は、本発明に係る直鎖状含フッ素アニオン化合物の主なもののが溶液性および表面張力特性をまとめたものである。

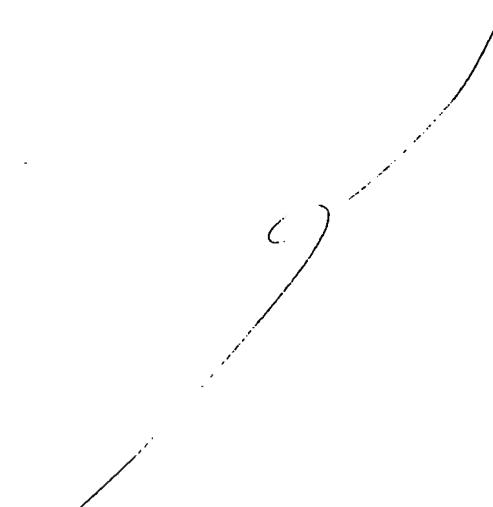


表 - 1 (1)

本発明化合物	0.1% 水溶液 (pH 7.0)		
	発泡性*1) (mm)		表面張力*2) (dyne/cm)
	蒸留水中	海水中	
A $\text{C}_8\text{F}_{17}\text{SO}_2\text{N}(\text{CH}_2)_3\text{NC}(\text{H})\text{N}(\text{CH}_2)_3\text{SO}_3\text{Na}$	202	198	17.3
B $\text{C}_8\text{F}_{17}\text{SO}_2\text{N}(\text{CH}_2)_3\text{NC}(\text{H})\text{N}(\text{CH}_2)_3\text{SO}_3\text{Na}$	220	207	17.1
C $\text{C}_8\text{F}_{17}\text{SO}_2\text{N}(\text{CH}_2)_3\text{NC}(\text{H})\text{N}(\text{CH}_2)_3\text{SO}_3\text{Na}$	216	210	17.2
D $\text{C}_8\text{F}_{17}\text{SO}_2\text{N}(\text{CH}_2\text{CH}(\text{OH})_2)_3\text{NC}(\text{H})\text{N}(\text{CH}_2)_3\text{SO}_3\text{Na}$	235	221	17.0
E $\text{C}_8\text{F}_{17}\text{SO}_2\text{N}(\text{CH}_2\text{CH}(\text{OH})_2)_3\text{NC}(\text{H})\text{N}(\text{CH}_2)_3\text{OSO}_3\text{Na}$	216	215	17.2
F $\text{C}_8\text{F}_{17}\text{SO}_2\text{N}(\text{CH}_2)_3\text{O}(\text{CH}_2)_3\text{NC}(\text{H})\text{N}(\text{CH}_2)_3\text{SO}_3\text{Na}$	200	191	17.4
G $\text{C}_8\text{F}_{17}\text{SO}_2\text{N}(\text{CH}_2)_3\text{O}(\text{CH}_2)_3\text{NC}(\text{H})\text{N}(\text{CH}_2)_3\text{SO}_3\text{Na}$	193	184	17.0

表 - 1 (2)

本発明化合物	0.1% 水溶液 (pH 7.0)		
	発泡性*1) (mm)		表面張力*2) (dyne/cm)
	蒸留水中	海水中	
H $\text{C}_7\text{F}_{15}\text{CON}(\text{CH}_2)_3\text{NC}(\text{H})\text{N}(\text{CH}_2)_3\text{OSO}_3\text{Na}$	231	223	16.9
I $\text{C}_7\text{F}_{15}\text{CON}(\text{CH}_2\text{CH}(\text{OH})_2)_3\text{NC}(\text{H})\text{N}(\text{CH}_2)_3\text{SO}_3\text{Na}$	224	209	17.1
J $\text{C}_8\text{F}_{17}\text{O}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{SO}_2\text{N}(\text{CH}_2)_3\text{NC}(\text{H})\text{N}(\text{CH}_2)_3\text{SO}_3\text{Na}$	206	199	16.9
K $\text{C}_8\text{F}_{17}\text{O}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{CON}(\text{CH}_2\text{CH}(\text{OH})_2)_3\text{NC}(\text{H})\text{N}(\text{CH}_2)_3\text{OSO}_3\text{Na}$	194	196	17.3
L $\text{C}_8\text{F}_{17}\text{CH}_2\text{CH}_2\text{SO}_2\text{N}(\text{CH}_2)_3\text{NC}(\text{H})\text{N}(\text{CH}_2)_3\text{SO}_3\text{Na}$	208	203	17.1
M $\text{C}_8\text{F}_{17}\text{SO}_2\text{N}(\text{CH}_2)_3\text{NC}(\text{H})\text{N}(\text{CH}_2)_3\text{COOLi}$	230	203	16.9
N $\text{C}_8\text{F}_{17}\text{SO}_2\text{N}(\text{CH}_2\text{CH}(\text{OH})_2)_3\text{NC}(\text{H})\text{N}(\text{CH}_2\text{CH}(\text{OH})_2)_3\text{COOK}$	188	187	17.4

表 - 1 (3)

本発明化合物	0.1% 水溶液 (pH 7.0)		
	発泡性*1) (mm)		表面張力*2) (dynes/cm)
	蒸留水中	海水中	
O <chem>C(F)(F)C(=O)N(CC(C)C)CC(C)C(=O)N</chem>	219	212	17.0
P <chem>C(F)(F)OC(=O)c1ccc(cc1)C(=O)N(CC(C)C)CC(C)C(=O)N</chem>	220	220	17.0
Q <chem>C(F)(F)SO2N(CC(C)C)CC(C)C(=O)N(CC(C)C)CC(C)C(=O)N</chem>	214	193	17.2
R <chem>C(F)(F)CH2CH2SO2N(CC(C)C)CC(C)C(=O)N(CC(C)C)CC(C)C(=O)N</chem>	241	215	17.1

*1) Ross-Miles 法による滴下終了直後の泡高を 25°C で測定した。

*2) Wilhelmy 法で蒸留水浴液にて 25°C で測定した。

次の表-2に示すように、本発明に係る直鎖状含フッ素アニオン化合物は、pH 3という強酸性下においても蒸留水に完全に溶解し、酸性、中性、アルカリ性のいずれの pH 領域でも界面活性特性を減じないといいう優れたものである。このような、本発明の化合物の pH 変化に対する安定性は実用上極めて有用な界面活性剤を提供するものである。

表 - 2

pH	0.1% 蒸留水浴液の発泡性*1) (mm) [25°C]			
	化合物 A	化合物 B	化合物 E	化合物 L
3	188	199	201	190
5	197	215	198	194
7	202	220	216	208
9	210	220	214	201
11	215	219	213	205

*1) Ross-Miles 法による滴下終了直後の泡高を測定した。

さらに、表-3に示すように、本発明の化合物は、公知のアニオン活性剤と異なり、カルシウムイオン存在下での安定性に優れている。

表 - 3

本発明化合物	活性剤が不溶となる 硬度*2) (CaCO ₃ 換算、pH 7.5)
A	> 5000
B	> 5000
E	> 5000
I	> 5000
J	> 5000
L	> 5000
M	4500
比較例 <chem>C(F)(F)SO2N(CH2)2CH2CH2SO3Na</chem>	300
比較例 <chem>C(F)(F)SO2N(CH2)2CH2COONa</chem>	20

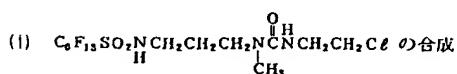
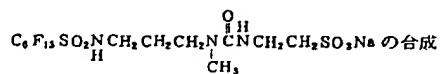
*2) 改良 Hardt 法。

特開昭59- 48449 (11)

このように本発明の化合物は、純水中のみならず海水中でも起泡性および表面張力低下能に優れ、耐酸水性、巾広い pH 变化に対する安定性に優れていることから、泡沫消火剤、水成膜形成消火剤、起泡剤、洗浄剤、潤滑剤、浸透剤等に好適に用いることができる。また、乳化剤、レベリング剤、塗料添加剤、防錆剤、防腐剤、殺虫剤、プラスチック添加剤、帶電防止剤、離型剤、ミスト防止剤、抗菌剤等への応用にも適している。

次に、本発明の化合物の合成実施例を示し、本発明をさらに具体的に示す。

実施例 1



乾燥シリカゲル管及び搅拌器を備えた 300mL の 3 つ口丸底フラスコに、N-(3-メチルアミノ)プロピル)バーフロロヘキシルスルホンアミド 3.0g (0.064 モル) と充分に脱水したテトラヒドロフラン 170mL を脱素窒素気下で採取し、室温で搅拌溶解した。メタクロロエチルイソシアナート 7.1g (0.067 モル) を溶解したテトラヒドロフラン浴液 20mL を、室温で強力に搅拌しながら滴下した。滴下終了後、室温で 3 時間搅拌し、テトラヒドロフランを減圧下で留去することにより、微黄色オイル状物 3.62g を得た。

元素分析

	C	H	N	F
分析値 (%)	27.2	2.6	7.2	42.9
計算値 (%)	27.1	2.6	7.3	43.0

I R スペクトル

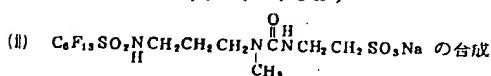
1370 cm⁻¹ (-SO₂NH ν_{as})

1645 cm⁻¹ (>N-CO-NH-)

N M R スペクトル (CD₃COCD₃ 溶媒、TMS 基準)

1.82 ppm (m, 2H)、2.91 ppm (s, 3H)

3.25 ~ 3.80 ppm (m, 8H)



冷却用コンデンサー及び搅拌器を備えた 200mL の 3 つ口丸底フラスコに、N-(3-(3-(メタクロロエチル)-1-メチルウレイド)プロピル)バーフロロヘキシルスルホンアミド 1.0g (0.0174 モル)、エタノール 7.0g、水 5.0g、無水硫酸ナトリウム 3.3g (0.026 モル) を採取し、90°C で 4 時間搅拌した。

エタノールと水を減圧下で留去し、固体残渣をメタノ-

ルから再結晶し精製した。分解温度は 186°C であった。

元素分析

	C	H	N	F
分析値 (%)	24.5	2.2	6.4	38.7
計算値 (%)	24.3	2.3	6.5	38.4

I R スペクトル

1210 cm⁻¹ (-SO₃Na ν_{as})

1370 cm⁻¹ (-SO₂NH ν_{as})

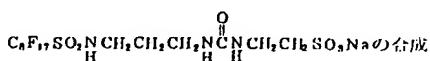
1640 cm⁻¹ (>N-CO-NH-)

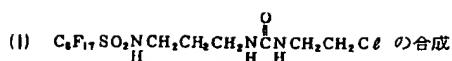
N M R スペクトル (D₂O 溶媒、DSS 基準)

1.83 ppm (m, 2H)、2.95 ppm (s, 3H)

3.20 ~ 3.75 ppm (m, 8H)

実施例 2





乾燥シリカゲル管及び攪拌器を備えた 300 ml の 3 つ口丸底フラスコに、N-(3-アミノプロピル)バーフロロオクチルスルホンアミド 35.6 g (0.064 モル) と充分に脱水したテトラヒドロフラン 170 ml を置換氣圧下で秤取し、室温で搅拌溶解した。β-クロロエチルイソシアート 7.1 g (0.067 モル) を溶解したテトラヒドロフラン溶液 20 ml を、室温で強力に搅拌しながら滴下した。滴下終了後、室温で 3 時間搅拌し、テトラヒドロフランを減圧下で留去することにより、微黄色オイル状物 41.3 g を得た。

元素分析

	C	H	N	F
分析値 (%)	25.6	1.9	6.5	48.6
計算値 (%)	25.4	2.0	6.4	48.9

IRスペクトル

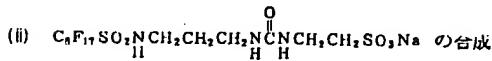
1370 cm⁻¹ (-SO₂N< ν_{as})

1645 cm⁻¹ (>N-CO-NH-)

NMRスペクトル (CD₃COCD₃ 溶媒、TMS 基準)

1.82 ppm (m, 2H),

3.25~3.75 ppm (m, 8H)



冷却用コンデンサー及び攪拌器を備えた 200 ml の 3 つ口丸底フラスコに、N-[3-[3-(β-クロロエチル)ウレイド]プロピル]バーフロロオクチルスルホンアミド 11.5 g (0.0174 モル)、エタノール 70 g、水 50 g、亜硫酸ナトリウム 3.3 g (0.026 モル) を秤取し、90°C で 5 時間搅拌した。エタノールと水を減圧下で留去し、固体残渣をメタノールから再結晶し得

製した。分解温度は 178°C であった。

元素分析

	C	H	N	F
分析値 (%)	24.5	2.0	6.2	47.1
計算値 (%)	24.7	1.9	6.2	47.4

IRスペクトル

1195 cm⁻¹ (-SO₃Na ν_{as})

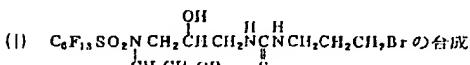
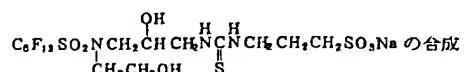
1370 cm⁻¹ (-SO₂N< ν_{as})

1640 cm⁻¹ (-N-CO-NH-)

NMRスペクトル (D₂O 溶媒、DSS 基準)

1.87 ppm (m, 2H)、3.15~3.65 ppm (m, 8H)

実施例 3

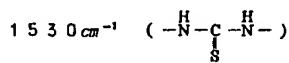


乾燥シリカゲル管及び攪拌器を備えた 300 ml の 3 つ口丸底フラスコに、N-(2-ヒドロキシエチル)-N-(2-ヒドロキシ-3-アミノプロピル)バーフロロヘキシルスルホンアミド 3.3 g (0.064 モル) と充分に脱水したテトラヒドロフラン 170 ml を置換気圧下で秤取し、室温で搅拌溶解した。β-ブロムプロピルイソシアート 12.1 g (0.067 モル) を溶解したテトラヒドロフラン溶液 20 ml を、室温で強力に搅拌しながら滴下した。滴下終了後、室温で 3 時間搅拌し、テトラヒドロフランを減圧下で留去することにより、微黄色オイル状物 4.47 g を得た。

元素分析

	C	H	N	F
分析値(%)	26.1	2.7	6.1	35.3
計算値(%)	25.9	2.7	6.0	35.5

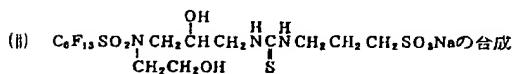
IRスペクトル

1370 cm⁻¹ (-SO₂N< νas)NMRスペクトル(CD₃CO CD₃溶媒、TMS基準)

1.76 ppm(m, 2H)、2.20 ppm(t, 2H)

3.15~3.65 ppm(m, 10H)、

4.00 ppm(m, 1H)



冷却用コンデンサー及び攪拌器を備えた200mLの3

つ口丸底フラスコに、N-(2-ヒドロキシエチル)-

N-(2-ヒドロキシ-3-(アブロムプロピル)-

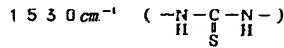
チオウレート)プロピル]バーフロロヘキシルスルホン

アミド12.1g(0.0174モル)、エタノール70g、
水50g、亜硫酸ナトリウム3.3g(0.026モル)を
秤取し、90°Cで5時間攪拌した。エタノールと水を減
圧下で留去し、固体残渣をメタノールから再結晶し精製
した。分解温度は167°Cであった。

元素分析

	C	H	N	F
分析値(%)	24.9	2.7	5.8	34.4
計算値(%)	25.0	2.6	5.8	34.4

IRスペクトル

1210 cm⁻¹ (-SO₃Na νas)1370 cm⁻¹ (-SO₂N< νas)NMRスペクトル(D₂O溶媒、DSS基準)

1.81 ppm(m, 2H)、2.20 ppm(t, 2H)、

3.05~3.65 ppm(m, 10H)、

4.10 ppm(m, 1H)

がら滴下した。滴下終了後、室温で3時間攪拌し、テト

ラヒドロフランを減圧下で留去することにより、微黄色

オイル状物39.0gを得た。

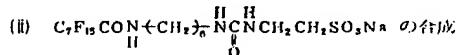
元素分析

	C	H	N	F
分析値(%)	33.6	2.2	6.6	46.7
計算値(%)	33.4	2.1	6.9	46.6

IRスペクトル

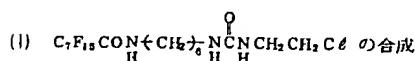
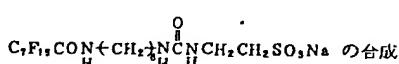
1635 cm⁻¹ (-N-CO-N-)1646 cm⁻¹ (-CO N-)NMRスペクトル(CD₃CO CD₃溶媒、TMS基準)

1.55 ppm(m, 8H)、3.20~3.75 ppm(m, 8H)



冷却用コンデンサー及び攪拌器を備えた200mLの3

実施例4



乾燥シリカゲル管及び攪拌器を備えた300mLの3つ
口丸底フラスコに、N-(6-アミノヘキシル)バーフ
ロロヘプチルカルボンアミド32.7g(0.064モル)
と充分に脱水したテトラヒドロフラン170mLを窒素
ガス下で秤取し、室温で攪拌溶解した。β-クロロエチ
ルイソシアート7.1g(0.067モル)を溶解したテ
トラヒドロフラン溶液20mLを、室温で強力に攪拌しな

つロ丸底フラスコに、N-(6-[3-(β -クロロエチル)ウレイド]ヘキシル)バーフロロヘキシカルボンアミド 1.06 g (0.0174モル)、エタノール 70 g、水 40 g、亜硫酸ナトリウム 3.3 g (0.026モル)を秤取し、90°Cで6時間搅拌した。エタノールと水を減圧下で留去し、固体残渣をメタノールから再結晶し精製した。分解温度は 185°C であった。

元素分析

	C	H	N	F
分析値(%)	29.8	2.7	6.3	4.14
計算値(%)	29.8	2.8	6.1	4.16

IRスペクトル

1210 cm⁻¹ (-SO₃Na νas)
1635 cm⁻¹ (-N-H-CO-NH-)
1655 cm⁻¹ (-CONH-)

ストラクチャ 1.16 g を得た。

元素分析

	C	H	N	F
分析値(%)	28.8	2.4	7.9	4.5.3
計算値(%)	28.9	2.6	7.8	4.5.8

IRスペクトル

1370 cm⁻¹ (-SO₃NH< νas)
1530 cm⁻¹ (-N-H-CO-NH-)
1845 cm⁻¹ (末端ビニル基)

NMRスペクトル (CD₃COCD₃溶媒、TMS基準)

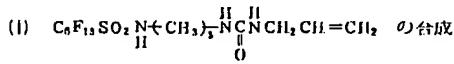
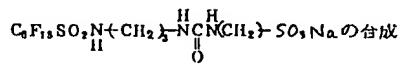
1.81 ppm (m, 2H)、3.26 ppm (m, 4H)
3.82 ppm (d, 2H)、5.00 ppm (m, 2H)
5.85 ppm (m, 1H)

特開昭59-48449(14)

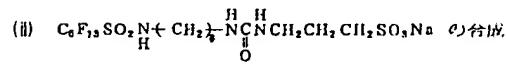
NMRスペクトル (D₂O 溶媒、DSS基準)

1.58 ppm (m, 8H)、3.10~3.75 ppm (m, 8H)

実施例5



乾燥シリカゲル管及び搅拌器を備えた 300 mL の 3 つ口丸底フラスコに、N-(3-アミノプロピル)バーフロロヘキシルスルホンアミド 1.0 g (0.022モル)と充分に脱水したテトラヒドロフラン 170 mL を窒素雰囲気下で秤取し、室温で搅拌溶解した。1-ブロベニルソシアート 1.9 g (0.023モル)を溶解したテトラヒドロフラン溶液 20 mL を、室温で強力に搅拌しながら滴下した。滴下終了後、室温で 3 時間搅拌し、テトラヒドロフランを減圧下で留去することにより、淡黄色ペー



冷却用コンデンサー及び搅拌器を備えた 200 mL の 3 つ口丸底フラスコに、N-(3-[3-(1-ブロベニル)ウレイド]プロピル)バーフロロヘキシルスルホンアミド 1.0 g (0.0185モル)、エタノール 80 g、水 30 g、亜硫酸水素ナトリウム 2.9 g (0.028モル)を秤取し、90°Cで 1.0 時間搅拌した。エタノールと水を減圧下で留去し、固体残渣をメタノールから再結晶し精製した。分解温度は 182°C であった。

元素分析

	C	H	N	F
分析値(%)	28.6	2.8	7.5	4.5.7
計算値(%)	28.9	2.8	7.8	4.5.8

特開昭59- 48449 (15)

p-バーフロノネニルオキシベンゼンカルボンアミド

4.08 g (0.064モル)と充分に脱水したテトラヒド

ロフラン 17.0 mlを貯蔵雰囲気下で秤取し、室温で搅拌

溶解した。アリルイソチオシアート 6.6 g (0.067

モル)を溶解したテトラヒドロフラン溶液 2.0 mlを、室

温で强力に搅拌しながら滴下した。滴下终了後、室温で

3時間搅拌し、テトラヒドロフランを減压下で留去する

ことにより、黄色ペースト状物 4.7.0 gを得た。

元素分析

	C	H	N	F
分析値 (%)	39.4	2.9	5.6	43.5
計算値 (%)	39.1	2.7	5.7	43.8

IRスペクトル

 1370 cm^{-1} ($-\text{SO}_2\text{N}\swarrow$ ν_{as}) 1630 cm^{-1} ($\text{>N}-\text{C}(=\text{S})-\text{NH}-$) 1845 cm^{-1} (末端ビニル基)

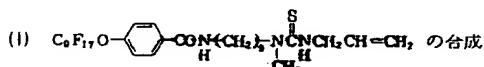
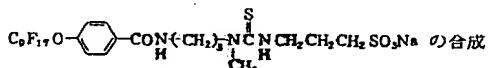
IRスペクトル

 1210 cm^{-1} ($-\text{SO}_2\text{Na}$ ν_{as}) 1370 cm^{-1} ($-\text{SO}_2\text{N}\swarrow$ ν_{as}) 1540 cm^{-1} ($\text{H}-\text{N}-\text{CO}-\text{N}-\text{H}$) 1845 cm^{-1} の末端ビニル基の吸収が消失。NMRスペクトル (D_2O 溶媒、DSS基準)

1.80 ppm (m, 2H)、1.96 ppm (m, 2H)、

3.20~3.65 ppm (m, 8H)

実施例 6



乾燥シリカゲル管及び搅拌器を備えた300mlの3つ口丸底フラスコに、N-(3-メチルアミノプロピル)

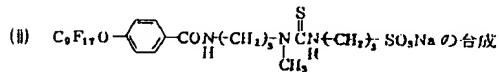
NMRスペクトル (CD_3COCD_3 溶媒、TMS基準)

1.80 ppm (m, 2H)、2.92 ppm (s, 3H)、

3.19 ppm (m, 4H)、3.77 ppm (d, 2H)

5.10 ppm (m, 2H)、5.60 ppm (m, 1H)

7.00~7.55 ppm (m, 4H)



冷却用コンデンサー及び搅拌器を備えた200mlの3

つ口丸底フラスコに、N-[3-[1-メチル-3-

(1-プロペニル)オウレート]プロピル]p-バ-

ロロノネニルオキシベンゼンカルボンアミド 13.6g

(0.0185モル)、エタノール 80g、水 40g、並

硫酸水素ナトリウム 2.9g (0.028モル)を秤取し、

90°Cで10時間搅拌した。エタノールと水を減压下で

留去し、固体残渣をメタノールから再結晶し宿製した。

分解融点は174°Cであった。

元素分析

	C	H	N	F
分析値 (%)	34.5	2.5	4.9	38.8
計算値 (%)	34.2	2.5	5.0	38.4

IRスペクトル

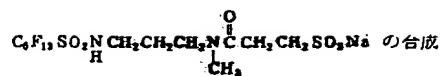
 1210 cm^{-1} ($-\text{SO}_3\text{Na}$ ν_{as}) 1370 cm^{-1} ($-\text{SO}_2\text{N}\swarrow$ ν_{as}) 1630 cm^{-1} ($\text{>N}-\text{C}(=\text{S})-\text{NH}-$) 1845 cm^{-1} の末端ビニル基の吸収が消失。NMRスペクトル (D_2O 溶媒、DSS基準)

1.79 ppm (m, 2H)、1.83 ppm (m, 2H)

2.97 ppm (s, 3H)、3.29 ppm (m, 6H)

3.60 ppm (t, 2H)

実験例 7



乾燥シリカゲル管及び攪拌器を備えた 300 ml の 3 つ

口丸底フラスコに、N-(3-メチルアミノプロピル) パーフロロヘキシルスルホンアミド 4.7 g (0.10 モル)、

充分に脱水したテトラヒドロフラン 200 ml、そしてト

リエチルアミン 1.01 g (0.10 モル) を窒素雰囲気下

で秤取し、2-クロロプロピオニ酸クロリド 1.27 g

(0.10 モル) を溶解したテトラヒドロフラン溶液 30

ml を、0°C で強力に搅拌しながら滴下した。滴下終了後、室温で 5 時間搅拌し、トリエチルアミン塩酸塩を離別した。テトラヒドロフランを留去することにより、黄色透

明オイル状物 5.6 g を得た。

元素分析

	C	H	N	F
分析値 (%)	27.8	2.4	5.1	44.1
計算値 (%)	27.9	2.5	5.0	44.1

IR スペクトル

1370 cm⁻¹ (-SO₂N< ν_{as})

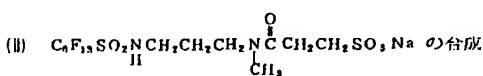
1640 cm⁻¹ (>N-C=O)

NMR スペクトル (CD₃CO CD₃Cl₂ 混媒、TMS 基準)

1.79 ppm (m, 2H)、2.88 ppm (t, 2H)、

3.10 ppm (s, 3H)、

3.15~3.90 ppm (m, 6H)



冷却用コンデンサー及び攪拌器を備えた 200 ml の 3

つ口丸底フラスコに、N-[N-メチル-N-(2-ク

ロロエチルカルボニル)-3-アミノプロピル] パーフ

ロロヘキシルスルホンアミド 9.7 g (0.0174 モル)、

エタノール 70 g、水 50 g、亜塩酸ナトリウム 3.3 g

(0.026 モル) を秤取し、90°C で 6 時間搅拌した。

エタノールと水を減圧下で留去し、固体残渣をメタノー

ルから再結晶し精製した。分解温度は 278°C であった。

元素分析

	C	H	N	F
分析値 (%)	24.9	2.5	4.4	39.2
計算値 (%)	24.8	2.2	4.5	39.3

IR スペクトル

1210 cm⁻¹ (-SO₂Na ν_{as})

1370 cm⁻¹ (-SO₂N< ν_{as})

1640 cm⁻¹ (>N-C=O)

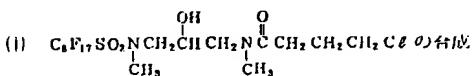
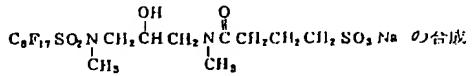
NMR スペクトル (D₂O 混媒、DSS 基準)

1.80 ppm (m, 2H)、3.10 ppm (s, 3H)、

3.15~3.65 ppm (m, 6H)、

3.79 ppm (t, 2H)

実験例 8



乾燥シリカゲル管及び攪拌器を備えた 300 ml の 3

つ口丸底フラスコに、N-メチル-N-(2-ヒドロキシ

-3-メチルアミノプロピル) パーフロロオクチルスル

ホンアミド 6.0 g (0.10 モル)、充分に脱水したテ

ラヒドロフラン 100 ml、そしてトリエチルアミン

10.1 g (0.10 モル) を窒素雰囲気下で秤取し、3-

特開昭59-48449(17)

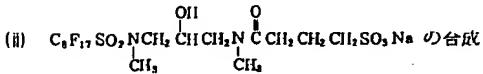
NMRスペクトル(CD₃COCD₃溶媒、TMS基準)

1.73 ppm(m, 2H)、2.20 ppm(t, 2H)

3.10 ppm(s, 3H)、3.15 ppm(s, 3H)

3.15~3.60 ppm(m, 6H)、

4.09 ppm(m, 1H)



冷却用コンデンサー及び搅拌器を備えた200mLの3つ口丸底フラスコに、N-メチル-N-[2-ヒドロキシ-N-メチル-N-(3-クロルプロピルカルボニル)-3-アミノプロピル]バーフロロオクチルスルホンアミド12.2g(0.0174モル)、エタノール70g、水30g、亜硫酸ナトリウム3.3g(0.026モル)を秤取し、90°Cで6時間搅拌した。エタノールと水を減圧下で留去し、固体残渣をメタノールから再結晶し精製

クロロ酢酸クロリド14.0g(0.10モル)を溶解したテトラヒドロフラン溶液30mLを、0°Cで強力に搅拌しながら滴下した。滴下終了後、室温で3時間搅拌し、トリエチルアミン塩酸塩を分離した。テトラヒドロフランを留去することにより、黄色透明オイル状物63.0gを得た。

元素分析

	C	H	N	F
分析値(%)	29.3	2.2	3.9	45.8
計算値(%)	29.1	2.2	4.0	46.0

IRスペクトル

1370cm⁻¹ (-SO₂N< ν_{as})

1640cm⁻¹ (>N C=O)

した。分解温度は274°Cであった。

元素分析

	C	H	N	F
分析値(%)	26.3	2.2	3.7	41.6
計算値(%)	26.4	2.3	3.6	41.8

IRスペクトル

1210cm⁻¹ (-SO₃Na ν_{as})

1370cm⁻¹ (-SO₂N< ν_{as})

1640cm⁻¹ (>N C=O)

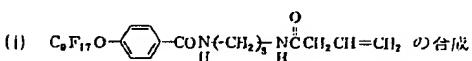
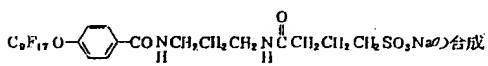
NMRスペクトル(D₂O溶媒、DSS基準)

1.77 ppm(m, 2H)、3.06 ppm(s, 3H)

3.20~3.60 ppm(m, 6H)、

3.80 ppm(t, 2H)、4.05 ppm(m, 1H)

実施例9



乾燥シリカゲル管及び搅拌器を備えた300mLの3つ口丸底フラスコに、N-(3-アミノプロピル)p-バーフロロノネニルオキシベンゼンカルボンアミド6.24g(0.10モル)、充分に脱水したテトラヒドロフラン150mL、そしてトリエチルアミン10.1g(0.10モル)を窒素ガス下で秤取し、1-ブテノイソクアツチドクロリド10.4g(0.10モル)を溶解したテトラヒドロフラン溶液30mLを、0°Cで強力に搅拌しながら滴下した。滴下終了後、室温で3時間搅拌し、トリエチルアミン塩酸塩を分離した。テトラヒドロフランを留去す

ることにより、黄色透明オイル状物 6.0 gを得た。

元素分析

	C	H	N	F
分析値(%)	39.9	2.4	4.0	46.6
計算値(%)	39.9	2.5	4.0	46.7

I Rスペクトル

1370 cm⁻¹ (-SO₂N< ν_{as})

1640 cm⁻¹ (-N C -)
H O

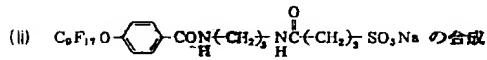
1845 cm⁻¹ (末端ビニル基)

N M Rスペクトル(CD₃COCD₃溶媒、TMS基準)

1.82 ppm(m, 2H)、3.26 ppm(m, 4H)

3.82 ppm(d, 2H)、5.00 ppm(m, 2H)

5.80 ppm(m, 1H)



1640 cm⁻¹ (-N C -)
H O

1845 cm⁻¹ の末端ビニル基の吸収が消失。

N M Rスペクトル(D₂O溶媒、DSS基準)

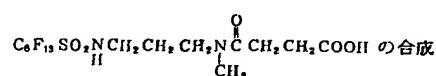
1.78 ppm(m, 2H)、1.83 ppm(m, 2H)、

3.15~3.60 ppm(m, 6H)、

3.80 ppm(t, 2H)、

7.0~7.6 ppm(m, 4H)

実施例 10



乾燥シリカゲル管及び攪拌器を備えた200 mlの3つ口丸底フラスコIC、N-(N-メチル-3-アミノプロピル)バーフロロヘキシルスルホンアミド3.0 g(0.064モル)、ビリジン7.0 g、そして無水コハク酸9.6 g(0.096モル)を秤取し、室温で4時間攪拌した。ビリジンを減圧下

特開昭59- 48449 (18)

冷却用コンデンサー及び攪拌器を備えた200 mlの3

つ口丸底フラスコIC、N-[N-(1-プロペニル)カルボニル-3-アミノプロピル]p-バーフロロノネルオキシベンゼンカルボンアミド12.8 g(0.0185モル)、エタノール7.0 g、水4.0 g、亜塩酸水素ナトリウム2.9 g(0.028モル)を秤取し、90°Cで11時間攪拌した。エタノールと水を減圧下で留去し、固体残渣をメタノールから再結晶し精製した。分解温度は283°Cであった。

元素分析

	C	H	N	F
分析値(%)	34.6	2.0	3.6	40.3
計算値(%)	34.7	2.1	3.5	40.6

I Rスペクトル

1210 cm⁻¹ (-SO₂Na ν_{as})

で留去し、黄色のオイル状液に酢酸エチル150 mlと2(N)塩酸150 mlを加え、洗浄した。水100 mlを用いてさらに洗浄した後、酢酸エチル層を無水硫酸ナトリウム2.0 gで、24時間乾燥した。酢酸エチルを留去することにより、白色ペースト状物3.34 gを得た。

元素分析

	C	H	N	F
分析値(%)	29.7	2.5	4.9	43.3
計算値(%)	29.5	2.6	4.9	43.3

I Rスペクトル

1370 cm⁻¹ (-SO₂N< ν_{as})

1640 cm⁻¹ (>N C -)
H O

1710 cm⁻¹ (-COOH)

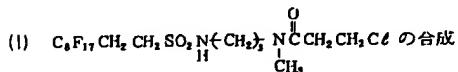
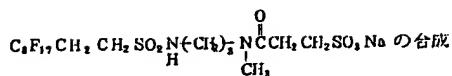
N M Rスペクトル(CD₃COCD₃溶媒、TMS基準)

1.80 ppm(m, 2H)、2.06 ppm(t, 2H)、

特開昭59-48449 (19)

2.60 ppm (t, 2H)、3.11 ppm (s, 3H)、
3.25 ppm (t, 2H)、3.51 ppm (t, 2H)

実施例 1-1



乾燥シリカゲル管及び搅拌器を備えた300mLの3つ口丸底フラスコに、N-(N-メチル-3-アミノプロピル)2-バーフロロオクチルエタンスルホンアミド59.8g (0.10モル)、充分に脱水したテトラヒドロフラン130mL、そしてトリエチルアミン10.1g (0.10モル)を銀塗装閉気下で秤取し、2-クロロプロピオン酸クロリド14.0g (0.10モル)を溶解したテトラヒドロフラン溶液30mLを、0°Cで強力に搅拌し

ながら滴下した。滴下終了後、室温で5時間搅拌し、トリエチルアミン塩酸塩を鉱別した。テトラヒドロフランを除去することにより、黄色透明オイル状物63.5gを得た。

元素分析

	C	H	N	F
分析値(%)	29.7	2.5	4.0	46.6
計算値(%)	29.7	2.6	4.1	46.9

IRスペクトル

1370 cm⁻¹ (-SO₂N < νas)

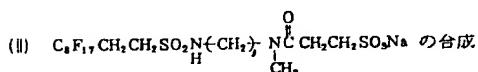
1640 cm⁻¹ (>N C -)

NMRスペクトル (CD₃COCD₃溶媒、TMS基準)

1.83 ppm (m, 2H)、2.09 ppm (t, 2H)

2.25 ppm (t, 2H)、3.10 ppm (s, 3H)

3.15~3.45 ppm (m, 8H)



冷却用コンデンサー及び搅拌器を備えた200mLの3つ口丸底フラスコに、N-[N-メチル-N-(2-クロロエチルカルボニル)-3-アミノプロピル]2-バーフロロオクチルエタンスルホンアミド12.0g (0.0174モル)、エタノール70g、水40g、硫酸ナトリウム3.3g (0.026モル)を秤取し、90°Cで10時間搅拌した。エタノールと水を減圧下で留去し、固体残渣をメタノールから再結晶し精製した。分解温度は290°Cであった。

元素分析

	C	H	N	F
分析値(%)	27.2	2.6	3.5	42.4
計算値(%)	27.0	2.4	3.7	42.7

IRスペクトル

1210 cm⁻¹ (-SO₂Na νas)

1370 cm⁻¹ (-SO₂N < νas)

1640 cm⁻¹ (>N C -)

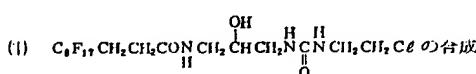
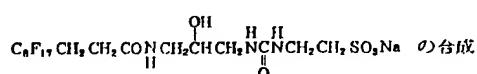
NMRスペクトル (D₂O溶媒、DSS基準)

1.81 ppm (m, 2H)、2.05 ppm (t, 2H)

3.10 ppm (s, 3H)、3.10~3.55 ppm (m, 8H)

3.80 ppm (t, 2H)

実施例 1-2



乾燥シリカゲル管及び搅拌器を備えた300mLの3つ

口丸底フラスコに、N-(2-ヒドロキシ-3-アミノプロピル)2-バーフロロオクチルエタンカルボンアミド3.61g(0.064モル)と充分に脱水したテトラヒドロフラン170mlを密閉雰囲気下で秤取し、室温で搅拌溶解した。 β -クロロエチルイソシアナート6.0g(0.067モル)を溶解したテトラヒドロフラン溶液20mlを、室温で強力に搅拌しながら滴下した。滴下終了後、室温で3時間搅拌し、テトラヒドロフランを減圧下で留去することにより、微黄色オイル状物4.20gを得た。

元素分析

	C	H	N	F
分析値(%)	30.2	2.4	6.3	48.2
計算値(%)	30.5	2.5	6.3	48.3

押した。エタノールと水を減圧下で留去し、固体残渣をメタノールから再結晶し精製した。このものの分解温度は、181℃であつた。

元素分析

	C	H	N	F
分析値(%)	27.7	2.1	5.5	43.9
計算値(%)	27.7	2.3	5.7	43.8

IRスペクトル

1210cm⁻¹ (-SO₂Na ν_{as})

1640cm⁻¹ (-N-H-CO-N-H-)

NMRスペクトル(D₂O溶媒、DSS基準)

2.00ppm(t, 2H)、2.23ppm(t, 2H)

3.15~3.55ppm(m, 6H)、

3.85ppm(t, 2H)、4.00ppm(m, 1H)

IRスペクトル

1370cm⁻¹ (-SO₂NH ν_{as})

1640cm⁻¹ (-N-H-CO-N-H-)

NMRスペクトル(CD₃COCD₃溶媒、TMS基準)

2.09ppm(t, 2H)、2.23ppm(m, 4H)

3.10~3.60ppm(m, 6H)、

3.99ppm(m, 1H)

(II) $\text{C}_6\text{F}_{11}\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CON}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{N}(\text{C}=\text{N})\text{CH}_2\text{CH}_2\text{SO}_2\text{Na}$ の合成
冷却用コンデンサー及び搅拌器を備えた200mlの3つ口丸底フラスコに、N-(2-ヒドロキシ-3-[3-(β -クロロエチル)ウレイド]プロピル)2-バーフロロオクチルエタンカルボンアミド11.6g(0.0174モル)、エタノール70g、水50g、亜硫酸ナトリウム3.3g(0.026モル)を秤取し、90℃で5時間搅拌

実施例13

$\text{C}_6\text{F}_{11}\text{O}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{SO}_2\text{N}(-\text{CH}_2)_6\text{NC}(\text{H})=\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{SO}_2\text{Na}$ の合成

(II) $\text{C}_6\text{F}_{11}\text{O}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{SO}_2\text{N}(-\text{CH}_2)_6\text{NC}(\text{H})=\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2=\text{CH}_2$ の合成

乾燥シリカゲル管及び搅拌器を備えた300mlの3つ口丸底フラスコに、N-(6-アミノヘキシル)p-バーフロロノネニルオキシベンゼンスルホンアミド45.1g(0.064モル)と充分に脱水したテトラヒドロフラン170mlを密閉雰囲気下で秤取し、室温で搅拌溶解した。アリルイソシアナート5.6g(0.067モル)を溶解したテトラヒドロフラン溶液20mlを、室温で強力に搅拌しながら滴下した。滴下終了後、室温で3時間搅拌し、テトラヒドロフランを減圧下で留去することにより、微黄色オイル状物50.5gを得た。

特開昭59-48449(21)

元素分析

	C	H	N	F
分析値(%)	38.2	3.6	5.2	41.1
計算値(%)	38.0	3.5	5.3	40.9

IRスペクトル

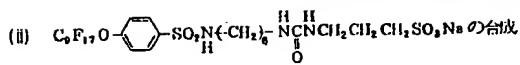
1370cm⁻¹ (-SO₂N< ν_{as})1530cm⁻¹ (-N-CO-N-)1850cm⁻¹ (末端ビニル基)NMRスペクトル(CD₃COCD₃溶媒、TMS基準)

4.55 ppm(m, 8H)、3.22 ppm(m, 4H)

3.80 ppm(d, 2H)、5.00 ppm(m, 2H)

5.30 ppm(m, 1H),

7.09~7.60 ppm(m, 4H)



冷却用コンデンサー及び攪拌器を備えた200mlの3つ口丸底フラスコに、N-[6-[(3-(1-ブロベニル)ウレイド]ヘキシル]p-バーフロロノオニルオキシベンゼンスルホンアミド14.5g(0.0185モル)、エタノール80g、水30g、並びに水素ナトリウム2.9g(0.028モル)を秤取し、90°Cで12時間攪拌した。エタノールと水を減圧下で除去し、固体残液をメタノールから再結晶し精製した。このものの分解温度は184°Cであった。

元素分析

	C	H	N	F
分析値(%)	33.9	2.9	4.7	36.6
計算値(%)	33.8	2.7	4.7	36.4

IRスペクトル

1210cm⁻¹ (-SO₃Na ν_{as})1370cm⁻¹ (-SO₂N< ν_{as})1540cm⁻¹ (-N-CO-N-)1845cm⁻¹ の末端ビニル基の吸収が消失。NMRスペクトル(D₂O溶媒、DSS基準)

1.53 ppm(m, 8H)、1.79 ppm(m, 2H)

3.10~3.55 ppm(m, 6H),

3.86 ppm(t, 2H),

7.10~7.50 ppm(m, 4H)

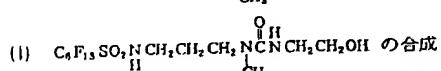
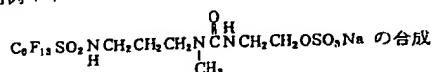
底フラスコに、N-[3-[(3-(2-クロロエチル)-1-メチルウレイド]プロピル]バーフロロヘキシルスルホンアミド50g(0.087モル)、水酸化カリウム7.3g(0.13モル)、エタノール150gそして水150gを秤取し、攪拌下で3時間蒸煮した。減圧下でエタノールを除去し、析出した白色固体を秤取した。白色固体を50°Cで乾燥し、エタノール／水から再結晶して精製した。このものの收率は37%であった。

mp(融点)=213°C

元素分析

	C	H	N	F
分析値	27.9	2.9	7.5	44.5
計算値	28.0	2.9	7.5	44.3

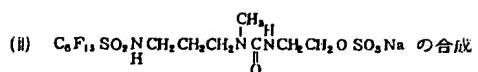
実施例14



冷却用コンデンサー及び攪拌器を備えた500mlの丸

IRスペクトル

1370cm⁻¹ (-SO₂N< ν_{as})1645cm⁻¹ (>N-CO-NH-)



冷却用コンデンサー及び攪拌器を備えた 500 ml の 4 つ口丸底フラスコに、N-[3-(3-(β -ヒドロキシエチル)-1-メチルウレイド]プロピル]バーフロロヘキシルスルホンアミド 27.9 g (0.05 モル) と アセトニトリル 200 ml を採取し、加熱溶解した。クロルスルホン酸 8.7 g (0.075 モル) を、40°C で強力に攪拌しながら滴下した。滴下終了後さらに 5 時間攪拌した。1 N 水酸化ナトリウム水溶液で中和した後、アセトニトリル及び水を減圧下で留去した。黄色固体残渣をエタノールから再結晶し精製した。このものの収量は 23 g であった。

m.p. = 56°C

元素分析

	C	H	N	F
分析値(%)	25.5	2.2	6.4	37.2
計算値(%)	23.7	2.3	6.4	37.5

NMRスペクトル (D_2O 溶媒、 δ S.S.基準)

1.80 ppm (m, 2H), 2.96 ppm (s, 3H)
3.20~3.80 ppm (m, 8H)

特許出願人：大日本インキ化学工業株式会社

財団法人 川村理化学研究所

第1頁の続き

⑤Int. Cl.³
C 11 D 1/34 識別記号 庁内整理番号
6660—4H

⑦出願人 財団法人川村理化学研究所
浦和市上木崎二丁目 7 番 8 号